Ueber Dimethyl- und Diaethylanilin-Meta-Sulfosäuren.

Dipl.-Ing. Max Siegler.

Ueber Dimethyl- und Diaethylanilin-Meta-Sulfosäuren.

Von der

K. Bayer. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktor der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

DISSERTATION.

ACAD
LAND BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. MAX SIEGLER
aus Tarnow.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1911.

MEINEN TEUERSTEN ELTERN
IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG
GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde teils im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München, teils im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. SCHULTZ, meinem hochverehrten Lehrer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sei mein ergebenster Dank ausgesprochen für das wohlwollende Interesse und die gütige Förderung, die er ihr stets angedeihen ließ.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, auch dem Herrn Geh. Rg.-Rat Prof. Dr. LIEBERMANN, Berlin, für manchen guten Ratschlag meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 9
Experimenteller Teil 14
Natriumsalz 14
Bariumsalz 15
Die freie Säure 16
Charakteristische Unterschiede der Para-, Ortho- und Meta-Dimethylanilin-Sulfosäuren . . 18
Nachweis der Stellung der Sulfogruppe in der Dimethylanilin-m-sulfosäure 19
Diaethylanilin-m-Sulfochlorid, Sulfamid und sulfosäureaethylester 20
Sulfochlorid, Sulfamid und Sulfosäureaethylester der Dimethylanilin-m-sulfosäure . . . 21
Verhalten der Dimethylanilin-m-sulfosäure zur salpetrigen Säure 23
Dinitroverbindungen der Dimethylanilin-m-sulfosäure und ihrer Salze 26
Nitro- und Amido-Verbindungen der Diaethylanilin-m-sulfosäure 27
Diazoverbindung 28
Azofarbstoffe 28
Einwirkung von Diazokörpern auf Dimethylanilin-m-sulfosäure 28
Benzidinfarbstoffe 37
Triphenylmethan-Farbstoffe 43

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0095

Einleitung.

Obwohl die Dimethylanilin-m-Sulfosäure und die Diäthylanilin-m-Sulfosäure als Ausgangsmaterialien für das Dimethyl-m-Amidophenol und Diäthyl-m-Amidophenol in der Technik der Farbstoffe eine große Rolle spielen und sie zu den am leichtesten zugänglichen substituierten Amidosäuren gehören, ist ihr chemisches Verhalten selbst noch wenig erforscht. So sind z. B. ihre Salze noch wenig studiert, und sind selbst als Componenten der Azofarbstoffe oder zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen noch wenig angewendet worden.

Einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücken zu liefern, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Geschichtliches.

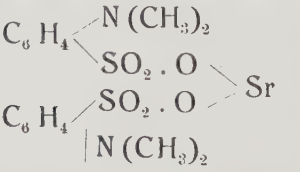
Im Jahre 1873 versuchte Georg A. Smyth einige sekundäre und tertiäre Amine der Einwirkung konz. Schwefelsäure auszusetzen, um die Eigenschaften der so erhaltenen Sulfosäuren genauer zu studieren.

Er begann seine Untersuchungen (s. Ber. VI, S. 344) mit der Einwirkung der Schwefelsäure auf Dimethylanilin bei höherer Temperatur. Dabei erhielt er eine gut krystallisierende, Krystallwasser enthaltende Verbindung, die, wie die Analyse der wasserfreien Substanz zeigte, als eine Monosulfosäure des Dimethylanilins auszusprechen war.

Das Bariumsalz dieser Säure konnte in großen glänzenden Blättern gewonnen werden.[1])

Anderthalb Jahre später, als Smyth seine Versuche auch auf das Monomethylanilin und die aethylierten Aniline ausdehnte (s. Ber. VII S. 1237), fand er, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf diese substituierten Aniline gut charakterisierte Sulfosäuren entstehen, daß die Reaktion jedoch in keinem Falle so glatt von statten geht, wie bei dem Anilin selbst. Weiter erkannte er, daß mit der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, sowie mit dem größeren Kohlenstoffgehalt der ersetzenden Gruppen sich die Einwirkung der Schwefelsäure verlangsamt und die Bildung der zu erwartenden Säuren schwieriger und unvollkommener erfolgt.

Einige Jahre später, etwa im Jahre 1877, fand Ludwig Wenghöfer (Journal f. prakt. Chemie B. XVI, S. 448) beim Studium des Verhaltens von Sulfurylchlorid gegen Anilin und Anilide, daß bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Dimethylanilin unter sehr heftig verlaufender Reaktion ebenfalls eine Dimethylanilinsulfosäure zu erhalten war. Die Analyse des dargestellten Stromtiumsalzes:



und der daraus erhaltenen freien, in zarten Blättern krystallisierenden Sulfosäure bestätigte die Identität mit der von Smyth (s. Ber. VII S. 1237) auf anderem Wege erhaltenen Dimethylanilinsulfosäure.

---

[1]) Dasselbe Salz war schon 1873 von E. Armstrong und Prevost erhalten worden.

Die Eigenschaften dieser Säure, wie sie schon die bisher genannten Forscher beschrieben, wurden von Conrad Laar im Jahre 1879 beim Studium der Sulfanilsäure und ihrer Derivate (s. Journal f. prakt. Chem. B. XX, S. 260) ebenfalls bestätigt.

W. Michler und H. Walder (s. B. XIV, S. 2177) fanden im Jahre 1881 beim Studium des Dimethylanilins, daß bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Monobromdimethylanilin bei höherer Temperatur eine bromfreie Sulfosäure entstand, deren Bariumsalz sich ebenfalls als Salz der Dimethylanilinsulfosäure erwies.

Ferner zeigte sich, daß die Dimethylanilinsulfosäure, welche im Jahre 1890 von Michaelis und E. Godchaux (s. Ber. XXIII, S. 554) durch Einwirkung von Dimethylanilin auf eine ätherische Lösung von Thionylchlorid, neben dem Thiodimethylanilin $S[(C_6H_4N.(CH_3)_2]_2$ erhalten wurde, identisch mit der durch Behandeln von Dimethylanilin mit Schwefelsäure nach Smyth (Ber. VII, S. 1237) erhaltenen Dimethylanilinsulfosäure war.

Auch die Diaethylanilinsulfosäure, die zum direkten Vergleich von dem genannten Verfasser aus Diaethylanilin und rauchender Schwefelsäure dargestellt wurde, war, der Analyse und dem Schmelzpunkte (257°) nach, mit der vermittelst des Thionylchlorides erhaltenen Säure völlig identisch.

Bei dieser Gelegenheit wird zum ersten Male bemerkt, daß es sich bei allen bis damals dargestellten Dimethylanilinsulfosäuren lediglich um die Dimethylanilin-para-sulfosäure vom Schm. 257° handelte.

Bamberger und Tschirmer Fred. (s. Ber. d. chem. Gesell. XXXII, S. 1882—1892 und Zentralblatt J. 1899, S. 292) gelang es, neben Dimethylanilin-p-sulfosäure auch Dimethylanilin-ortho-sulfosäure nachzuweisen, sie von einander zu trennen und beide in schön krystallinischer Form zu erhalten. Dies geschah bei einer Reaktion, auf die ich an dieser Stelle etwas näher eingehen möchte, da sie ein größeres Interesse beanspruchen dürfte.

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf eine wässerige Lösung von Dimethylanilinoxyd wurden neben anderen Verbindungen, die zwei oben erwähnten Säuren als Hauptprodukte gewonnen.

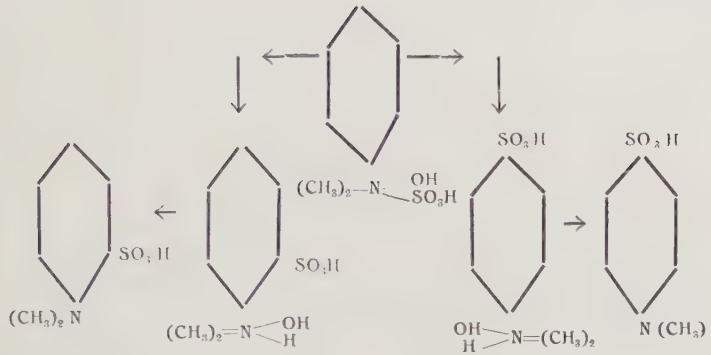
Die dabei stattfindende Reaktion scheint in einer gegenseitigen Anlagerung der Komponenten zu der sogenannten Sulfaminsäure zu beruhen, die darauf eine Umwandlung in verschiedenem Sinne erfährt.

Ein Teil zerlegt sich in Dimethylanilin und Schwefelsäure, ein anderer isomerisiert sich zu Sulfonsäuren, indem der Schwefelsäurerest überwiegend in die o-Stellung des Benzolkerns, zum geringeren Betrag in die Para-Stellung wandert.

Die entstandenen Sulfosäuren zerfallen dann in ihre Anhydride und Wasser.

Die dabei stattfindenden Reaktionen wären folgendermaßen zu veranschaulichen:

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown O \end{matrix} + HSO_3H = C_6H_5 - N \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ - OH \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$$



Bamberger und Tschirmer erkannten ebenso wie Michaelis und Godchaux (s. Ber. XXIII, S. 556), daß die früher erhaltene Sulfosäure mit voller Bestimmtheit als die Dimethylanilin-p-Sulfosäure anzusprechen sei. Weiter konstatierten sie, daß bei ihrer Darstellungsmethode stets auch die Orthosäure nachgewiesen werden kann. Diese wurde schon im Jahre 1896 von Clare de Brereton Evans (s. C. B. J. 1897, S. 236) durch Methylierung von p-Bromanilin-o-sulfosäure und nachfolgender Reduktion des entstandenen Produktes dargestellt.

Bamberger und Tschirmer waren es, die den Schmelzpunkt der Orthosäure bei 229—230° fanden, im Gegensatz zur Para-Säure, die erst bei 257—258° (s. Ber. XXII, S. 554) schmilzt.

Die in dieser Arbeit verwendete Dimethylanilin-m-sulfosäure ist zuerst gelegentlich der Erfindung des Rhodamins durch Methylieren von m-Sulfanilsäure (Metanilsäure) oder Sulfurieren von Dimethylanilin mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte (vergl. D.P. 44792) erhalten worden. In anologer Weise wird die Diaethylanilin-m-Sulfosäure dargestellt.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der Dimethylanilin-m-Sulfosäure bediente ich mich des Verfahrens, das gelegentlich der Darstellung von Dimethyl-m-Amidophenol (s. Friedländer II, S. 11) angewendet wurde.

Zu diesem Zwecke wurden 100 gr Dimethylanilin in 650 gr rauchende Schwefelsäure von 25 % SO_3 — Gehalt unter Kühlung eingetragen und das Gemisch so lange auf eine Temperatur von 55—60° erwärmt, bis sich eine herausgenommene Probe in alkalischem Wasser klar löste. Die dunkel gefärbte, dickflüssige Reaktionsmasse wurde hierauf unter Rühren langsam in kaltes Wasser eingetragen, mit frisch gelöschtem Kalk neutralisiert und das erhaltene Kalksalz in üblicher Weise mit Soda in der Siedehitze in das betreffende Natronsalz übergeführt.

Natriumsalz.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde das Natriumsalz in langen, farblosen, schön ausgebildeten, prismatischen Kristallen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, beim Erhitzen jedoch vollständig löslich sind. (Unterschied von dem Natriumsalze der Para-säure, das in Alkohol vollständig unlöslich ist, Ber. XXIII, S. 556); sie enthalten zwei Molekule Kristallwasser.

Nach der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_3Na \end{matrix} + 2\,H_2O$ — berechnen sich 13,90 % Wasser, während bei der Analyse: auf 0,1836 angew. Substanz 0,0257 gr resp. 14,01 % Wasser gefunden wurden.

Das so erhaltene Natriumsalz der Dimethylanilin-m-sulfosäure erwies sich als vollkommen identisch mit einem Präparat aus der Fabrik von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., das mir gütigst vom Herrn Prof. Dr. G. Schultz zur Verfügung gestellt war, nachdem es durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt war.

Bariumsalz.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das auf oben genannte Weise durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dimethylanilin bei ziemlich niedriger Temperatur erhaltene und erkaltete Sulfurierungsgemisch eine fast schwarze, syrupartige Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen und mit Bariumkarbonat behandelt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Salzlösung wurde hierauf eingedampft, das erhaltene Bariumsalz der Sulfosäure von den gefärbten Nebenprodukten durch zwei- oder dreimaliges Kochen mit Tierkohle gereinigt und aus heißer wässeriger Lösung kristallisiert. Auf diese Weise wurde das Salz in langen prismatischen Kristallen mit drei Molekülen Wasser erhalten. Die drei Moleküle H_2O entweichen bei 110°. Der Versuch ergab bei 0,1208 gr angewandter Substanz, 0,0150 gr Wasser resp. 9,52 % Wasser; die Theorie verlangt 9,27 %,

Die Analyse dagegen des vollständig trockenen Salzes ergab: Auf 0,2102 gr Substanz — 0,0919 gr Ba SO_4 = 0,0534 gr Ba = 25,43 % Barium.

Nach der Formel $\left[C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_3 \end{matrix}\right]_2 Ba$ hätten 25,54 % Ba gefunden werden sollen.

Die freie Säure.

Die durch eine abgewogene Menge Schwefelsäure, aus dem oben dargestellten Bariumsalz frei gemachte Säure, ließ sich durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der wässerigen Lösung niederschlagen und aus Wasser umkristallisieren, woraus sie sich nach kurzer Zeit in schönen, großen, in einander gewachsenen, vieleckigen, farblosen Platten abzusetzen begann. Sie ist in Wasser leicht löslich und in Alkohol unlöslich.

Die Zusammensetzung der lufttrocknen Kristalle entspricht der Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_3H \end{matrix} . H_2O$

Der Versuch ergab bei 135°, bei 0,3102 angew. Substanz einen Wasserverlust von 0,0264 gr = 8,52 %; die Theorie verlangt 8,24 %.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab Folgendes:

0,1536 gr Substanz gaben: 0,2690 gr CO_2 = 0,0734 gr C
und 0,06867 gr H_2O = 0,00763 gr H

0,2168 gr der auf 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,2543 gr Ba SO_4, und

0,1437 gr der wasserfreien Substanz gaben 8,8 ccm N bei 726 mm Druck und 18° C

für $C_8H_{11}NSO_3$:

Berechnet:		Gefunden:	
C	47,83 %	C	47,51 %
H	4,97 „	H	5,42 „
S	15,92 „	S	16,03 „
N	6,93 „	N	6,78 „

Was das Verhalten der Säure in der Hitze betrifft, so konnte ich den Schmelzpunkt bei 244—245° und die vollständige Zersetzung erst bei 267—268° beobachten.

Die Diaethylanilin-meta-sulfosäure

wurde mir aus den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a M. durch Herrn Prof. Dr. G. Schultz gütigst zur Verfügung gestellt.

Das erhaltene bräunlich-weiße Fabriksprodukt, aus Alkohol umkristallisiert, lieferte große, silberglänzende Blätter und erwies sich mit dem zum direkten Vergleich aus Diaethylanilin und rauchender Schwefelsäure dargestellten, als identisch.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,2031 gr Sbst. gaben 0,3901 gr CO_2 = 0,1064 gr C
und 0,1197 gr H_2O = 0,0133 gr H

0,2612 gr derselben Subst. 0,2642 gr Ba SO_4

für die Formel: $C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ SO_2 . OH \end{cases}$

Berechnet:	Gefunden:
C 52,40 %	52,71 %
H 6,55 „	6,58 „
S 13,83 „	14,08 „

Charakteristische Unterschiede der Para-Ortho- und Meta-Dimethylanilinsulfosäure.

1. Diese Reaktionen[1]) beruhen erstens auf einem Farbenumschlag, den die einzelnen Sulfosäuren beim Versetzen ihrer wässerigen Lösungen mit p-Nitrodiazobenzolnitrat bei Gegenwart von Natriumacetat erleiden.

Während p-Nitrodiazobenzolnitrat, die wässerige, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Dimethylanilin-p-Sulfosäure sofort bordeauxrot färbt, erzeugt dasselbe Reagens bei Dimethylanilin-o-sulfosäure nur eine ziemlich schwache, orange-braune Färbung, bezw. Trübung; dagegen färbt sich die wässerige Lösung der entsprechenden Meta-Säure des Dimethylanilins auf Zusatz von p-Nitrodiazobenzolnitrat auch ohne Natriumacetat sofort fuchsinrot und nach wenigen Sekunden beginnt die Farbsäure sich in prächtig bronce-glänzenden grüngoldig schimmernden Kriställchen auszuscheiden.[2])

2. Dimethylanilin-p-Sulfosäure gibt mit Brom zuerst eine Monobromsulfosäure, die mit überschüssigem Brom in salzsaurer Lösung ein orangefärbendes Perbromid: $C_6 H_3 Br . N(CH_3)_2 . SO_3 H . Br_2$ liefert.

Dieses verliert sehr leicht schon an der Luft sein Brom und geht bei Erwärmung mit Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade teilweise in Tri- und Tetra-Bromdimethylanilin über.

Bei Behandlung mit überschüssigem Brom wird es dagegen schwer, aber vollständig in Tetrabrom-

[1]) Vergl. Bamberger u. Tschirmer C. B. (99) S. 292.
[2]) Vergl. Bamberger u. Tschirmer, Ber. XXXII, S. 1893.

dimethylanilin verwandelt, ohne daß Dibromsulfosäure oder Tribromdimethylanilin entsteht, während gewöhnliche Sulfanilsäure sehr leicht in Tribromanilin verwandelt wird.

Die Dimethylanilin-m-Sulfosäure gibt dagegen leicht eine p-Brom-Dimethylanilin-m-Sulfosäure, welche mit derjenigen, die durch Sulfurierung von p-Bromdimethylanilin entsteht, identisch ist.

Diese Sulfosäure gibt kein Perbromid; sie wird durch Brom in eine Dibromsulfosäure verwandelt, ohne daß eine Tribromsulfusäure erhalten werden konnte.

3. Verhalten der p- und m-Dimethylanilinsulfosäuren zu rauchender Salpetersäure.

Bezüglich des Verhaltens dieser Säuren zur rauchenden Salpetersäure ist bemerkenswert, daß die Dimethylanilin-p-Sulfosäure ein Gemisch von Ortho-Para-Dinitrodimethylanilin mit viel Ortho-Mononitro-p-Sulfosäure liefert, während die Dimethylanilin-m-Sulfosäure eine reine Dinitro-Dimethylanilin-m-Sulfosäure ergibt.[1])

Nachweis der Stellung der Sulfogruppe in der Dimethylanilin-m-Sulfosäure.

Um die Stellung der Sulfogruppe in der Dimethylanilin-m-Sulfosäure nachsuweisen, bediente ich mich des Verfahrens, das schon im Jahre 1893, als es sich um die Bestimmung einer Sulfogruppe in

---

[1]) Clare de Brereton Evans, London Chem. Soc. 19/12, 95 Chem. News (73) (53—54) 31/I.

der Aethylbenzylanilindisulfosäure[1]) handelte, angewendet wurde.

Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz der Dimethylanilin-m-Sulfosäure mit der doppelten Menge Natronkali, unter Zusatz von etwas Wasser auf ca. 260° unter Umrühren solange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Salzsäure reichlich schweflige Säure entwickelte. Alsdann wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Soda wieder alkalisch gemacht.

Das ausgeschiedene hellbraune, dickflüssige Oel war in Wasser oder Sodalösung unlöslich, in Natronlauge oder Alkohol dagegen leicht löslich. — Beim Erhitzen desselben mit einem Ueberschuß von Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink entstand ein Rhodamin, dessen saure alkoholische rotgefärbte Lösung prachtvoll grün fluoreszierte.

Da nur Derivate des Meta-Amidophenols Rhodamine zu liefern im Stande sind, so war somit der Beweis der Sulfogruppe in Meta-Stellung zum alkylierten Amidorest ersichtlich.

Diaethylanilin-m-Sulfochlorid-Sulfamid und Sulfosäureaethylester.

10 gr Diaethylanilin-m-sulfosaures Natron wurden mit 15 gr Phosphorpentachlorid auf dem lebhaft siedenden Wasserbade ca. eine Stunde erhitzt; das erkaltete Reaktionsgemisch, eine dickflüssige, dunkelbraune Masse, wurde unter Umrühren in die

[1]) Friedländer III, S. 130.

ungefähr zehnfache Menge des angewandten sulfosauren Salzes Eiswasser eingetragen. Dabei schied sich nach längerem Stehen eine halbfeste Masse ab. Diese wurde mit Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten des letzteren blieb das Chlorid als halbfester, rotbrauner Körper von charakteristischem, stechendem Geruch zurück.

Ein Teil davon wurde in einer Porzellanschale mit der ungefähr zehnfachen Menge Ammoniumcarbonat unter sehr geringem Erwärmen solange behandelt, bis das Reaktionsgemisch deutlich nach freiem Ammoniak zu riechen begann. Nach dem Erkalten und Eintragen in Eiswasser schied sich das Amid als hellbrauner, nach dem Reinigen etwas gelblich gefärbter, körniger Niederschlag, der in Natronlauge leicht löslich war.

Ein anderer Teil des Chlorides wurde zur Darstellung des Aethers verwendet.

Zu diesem Zwecke ließ ich in einem Becherglase einen Teil des oben bemerkten Sulfochlorids mit Aethylalkohol längere Zeit stehen, wobei schon nach ca. zehn Stunden eine Abscheidung von kleinen, silberglänzenden, schuppenartigen Kriställchen zu bemerken war, welche, wie der weiter unten beschriebene analoge mit der Dimethyl-Verbindung ausgeführte Versuch zeigte, als der entsprechende Diaethylanilin-m-Sulfosäureaethylester anzusehen war.

Sulfochlorid, Sulfamid und Sulfosäureaethylester der Dimethylanilin-m-Sulfosäure.

Ein Teil der auf analoge Weise erhaltenen, dickflüssigen, halbfesten Masse von Dimethylanilin-m-

Sulfochlorid ergab bei Behandeln mit der entsprechenden Menge Ammoniumcarbonat ein in Natronlauge lösliches, ebenfalls etwas gelblich gefärbtes, körniges Dimethylanilin-m-Sulfamid, das den Schmelzpunkt bei 275° zeigte; während ein anderer Teil des Chlorides in Alkohol gegossen[1]) und wiederholt mit Wasser ausgefällt, nach längerer Zeit die den oben erwähnten sehr ähnlich aussehenden, atlasglänzenden Schüppchen von Dimethylanilin-m-Sulfosäureaethylester lieferte.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,2316 gr Subst. gaben 0,4437 gr CO_2 = 0,1213 gr C
und 0,1368 gr H_2O = 0,0152 gr H;
0,1710 gr Subst. gaben 8,6 ccm N bei 729 mm Druck
und 20° C;
0,2454 gr ders. Subst. gaben 0,2642 gr $BaSO_4$

für die Formel: $C_{10}H_5NSO_3$

Berechnet:	Gefunden:
C 52,40 %	52,7 %
H 6,6 „	6,4 „
N 6,2 „	5,8 „
S 14,0 „	14,4 „

Der Körper ist in Chloroform, Benzol und Aceton sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird es etwas gelöst und scheidet sich beim Erkalten zunächst in milchartiger Form wieder aus. Beim längeren Erhitzen wird er unter Regeneration der Säure zersetzt.

[1]) Besser gelingt der Versuch, wenn Natriumaethylat statt Alkohol angewendet wird.

Verhalten der Dimethylanilin-m-Sulfosäure zur salpetrigen Säure.

Bei der Einwirkung einer konz. Lösung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung der Dimethylanilin-m-Sulfosäure konnte die Bildung einer Nitrosoverbindung wahrgenommen werden. Bei Gegenwart von Alkohol war der Verlauf der Reaktion viel ruhiger, und konnte ich in diesem Falle schon nach kurzer Zeit eine reiche Abscheidung eines gelben Niederschlages bemerken. Beim Stehenlassen der orangegelben Lösung erhielt ich sehr hübsch entwickelte, in Wasser leicht lösliche gelbe Blättchen der Nitroso-Dimethylanilin-m-Sulfosäure.

Bei der Reduktion derselben mit Zinn und Salzsäure entstand eine farblose, schön kristallisierende Amidodimethylanilin-m-Sulfosäure, die mit der weiter unten beschriebenen Amidodiaethylanilin-m-Sulfosäure, in ihrem Verhalten zu verschiedenen Reagenzien völlig übereinstimmte.

Würde zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Dimethylanilin-m-sulfosaurem Calcium eine konz. Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt, so schied sich ebenfalls ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser und Ammoniak ausgewaschen, nach dem Trocknen bei der qualitativen Prüfung auf Schwefel keine Spur von demselben aufzuweisen vermochte.

Diese in schönen gelben Blättchen kristallisierende, in Alkohol sehr schwer lösliche und

bei 167° schmelzende Verbindung zeigte bei der Analyse Zahlen, die für Mononitrodimethylanilin stimmten.

0,2604 gr der getrockneten Substanz gaben 0,5518 gr CO_2 — 0,1505 gr C, und 0,1413 gr H_2O = 0,0157 gr H

für $C_8 H_{10} N_2 O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C 57,82 %	58,03 %
H 6,03 „	6,40 „

Das Reduktionsprodukt dieser Verbindung verhielt sich auch ganz abweichend von demjenigen des oben geschilderten Nitrosokörpers der freien Dimethylanilin-m-Sulfosäure.

Das orangegelbe Filtrat, das beim Abfiltrieren von Nitrodimethylanilin erhalten wurde, wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft; alsdann wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied, der schon bei einer im kleinen qualitativ ausgeführten Prüfung auf Schwefel eine ziemlich beträchtliche Menge von letzterem aufwies, wodurch das Intaktbleiben der Sulfogruppe bei dieser Reaktion als höchstwahrscheinlich erschien.

Dieser gelbe Niederschlag wurde noch mehrere Male aus heißem Wasser umkristallisiert und hierbei in schönen, gelben Kristallen erhalten, die sich in Wasser mit gelblicher, in Alkalien mit etwas mehr rötlicher Farbe auflösten.

Die wässerige Lösung ist fähig, Seide schwach gelb zu färben.

Diese Verbindung gibt gut krisfallisierende Salze und ist nach der Analyse einiger Salze Mononitrodimethylanilin-m-sulfosäure.

Das Kalciumsalz kristallisiert in rhombischen Tafeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Bariumsalz, das in großen, rhombischen Kristallen kristallisierte und sehr leicht in heißem Wasser, schwer aber in kaltem löslich war, ergab bei der Analyse:

0.3120 gr Sbst. gaben 0,1167 gr Ba SO_4 = 0,0667 gr Ba

für $(C_8 H_9 N . SO_3 . NO_2)_2 Ba$

Berechnet:	Gefunden:
Ba . 21,55%	21,38%

Bei der Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure wurde Amidodimethylanilin-m-sulfosäure

$$C_6 H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 & (1) \\ SO_3 H & (3) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$$

erhalten.

Diese ist in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol und aus Wasser in großen vieleckigen Platten kristallisierbar.

Die Salze sind wie die Säure selbst farblos und besitzen ebenfalls eine sehr große Kristallisationsfähigkeit.

Das Kalciumsalz kristallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen: das Bariumsalz ist aus demselben Lösungsmittel in kleinen, glänzenden Schüppchen kristallisierbar.

Die Analyse des letzteren ergab:
0,2513 gr der bei 130° getrockneten Substanz gaben:
0,1083 gr $BaSO_4$ = 0,0619 gr Ba
für $(C_8 H_{11} N_2 SO_3)_2 Ba$

Berechnet:	Gefunden:
Ba . 24,21 %	24,67 %

Dinitroverbindungen der Dimethylanilin-m-sulfosäure und ihrer Salze.

Wie Clara de Brereton Evans[1]) 1896 beobachtete, gibt Dimethylanilin-m-sulfosäure bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Dinitrodimethylanilin-m-sulfosäure.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurden 2 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure in 40 gr konz. Schwefelsäure, welche in einer Kältemischung sich befand, langsam eingetragen; in diese Lösung wurde ein vorher abgekühltes Gemisch von 2 gr Salpetersäure von 30% und 6 gr obiger Schwefelsäure tropfenweise einfließen gelassen und Sorge getragen, daß die Temperatur nicht über 5° C stieg. Nachdem alle Salpeterschwefelsäure eingelaufen war, wurde die Mischung 4—6 Stunden sich selbst überlassen und hierauf in ca. 120 ccm Eiswasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich nach dem Eindampfen der stark verdünnten Lösung und Stehenlassen orangegelbe, feine Blättchen absetzten, die getrocknet bei 178—179° schmelzen, und durch den gefundenen Stickstoffgehalt von 17,62% gegenüber dem von der Theorie verlangten 17,98%, der Formel: $C_6 H_2 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_3 H \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$ entsprachen.

[1]) London, chem. Soc. (19/12 . 95); Chem. News 73 (53—54).

Aehnliche Kristalle konnten erhalten werden bei direktem, langsamen Eintragen einer rauchenden Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 zu einer wässerigen Lösung der Dimethylanilin-m-sulfosäure unter Kühlung und nachherigem Eintragen des Reaktionsgemisches in Aether.

Nitro- und Amido-Verbindungen der Diaethylanilin-m-sulfosäure.

Wurde das oben beschriebene Nitrosierungs- und Reduktionsverfahren bei der Diaethylanilin-m-sulfosäure angewendet, so resultierte beim Stehenlassen des Reduktionsgemisches eine Menge langer, weißer, prismatischer, in Wasser schwer löslicher Kristalle des Zinndoppelsalzes der betreffenden p-Amidodiaethylanilin-m-sulfosäure.

Durch Fällen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff aus der stark verdünnten und erwärmten Lösung dieses Salzes und Eindampfen des Filtrates erhielt ich die gewünschte p-Amido-diaethylanilin-m-sulfosäure in farblosen, großen vieleckigen, anscheinend triklinen Tafeln, die in Wasser leicht löslich waren und erst bei 256° zu schmelzen begannen.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,1825 gr Subst. gaben 0,3280 gr CO_2 = 0,0895 gr C
und 0,1071 gr H_2O = 0,0119 gr H
0,1528 gr Subst. gaben 15,8 ccm N (Bar. 726 mm T = 20°)

Für $C_{10}\ H_{16}\ N_2\ SO_3$

Berechnet:	Gefunden:
C 49,09 %	48,81 %
H 6,56 „	6,21 „
N 11,47 „	11,22 „

Beim Behandeln der erwähnten Amidodiaethylanilin-m-sulfosäure mit Essigsaureanhydrid bei Gegenwart von Eisessig, schied sich nach einiger Zeit in hübschen, in Wasser sehr leicht löslichen, großen rhombischen bei 248° schmelzenden Prismen, anscheinend deren Acetylverbindung aus.

Diazoverbindung.

Die Amidodiaethylanilin-m-sulfosäure läßt sich in salzsaurer Lösung mit konzentrierter Natriumnitritlösung bei guter Kühlung in die entsprechende Diazoverbindung überführen. Diese fällt, wenn die Lösung zu stark verdünnt war, erst nach einigen Minuten in kleinen gelben Blättchen aus. Sie liefert mit den üblichen Komponenten Azafarbstoffe.

Wird die β-Naphtoldisulfosäure R als Komponent verwendet und wird in eine Sodalösung derselben unter Kühlung eine berechnete Menge der Diazodiaethylanilin-m-sulfosäure langsam hinzugefügt, so resultiert ein rotgelber Niederschlag, der in Wasser und Natronlauge sehr leicht mit gelber Farbe löslich ist und mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Farbenreaktion aufweist.

Amidonaphtolsulfosäuren oder Amidonaphtoldisulfosäuren, vermögen einige Azofarbstoffe zu liefern, deren Nuance mehr ins Blaue, Blauviolette oder Violette übergeht.

Einwirkung von Diazokörpern auf Dimethylanilin-m-sulfsäure.

Zu diesem Zwecke wurden 2,3 Teile Natriumnitrit und 2 Teile Natriumhydroxyd in 30 Teilen Wasser gelöst, unter fortwährendem Rühren und Kühlen zu einem Gemisch von 3 Teilen Anilin,

6,5 T. Dimethylanilin-m-sulfosäure und 6 Teilen Salzsäure in 20 T. Wasser gelöst, hinzugefügt. Der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt. Er war in Wasser fast unlöslich, löste sich aber mit Leichtigkeit in Alkohol und Ligroin auf. Aus Alkohol kristallisierte der Körper in gelben Blättchen, aus Ligroin charakteristischen Prismen.

In konz. Schwefelsäure löste er sich mit bräunlich-gelber Farbe auf, die mit dem Verdünnen immer rötlicher wurde, bis schließlich eine fuchsinrote Lösung resultierte.

Nach Zusatz von konz. Salzsäure zur heißen Lösung dieses Körpers war die Lösung sofort violett und nach einiger Zeit, speziell beim Eindampfen schied sich die Farbsäure in Form violetter Flocken aus, die aus Ligroin unkristallisiert, in violetten Prismen zu erhalten war.

Die Analyse ergab:

0,1758 gr der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,3549 gr CO_2 = 0,0968 gr C und 0,0783 gr H_2O = 0,0087 gr H

Für $C_{14}\ H_{15}\ N_3\ .\ SO_3$

Berechnet:	Gefunden:
C 55,08 %	55,41 %
H 4,91 „	4,64 „

Die Diaethylanilin-m-sulfosäure verhält sich dem diazotierten Anilin gegenüber wie die betreffende Dimethylverbindung.

Auch hier wurde eine abgekühlte Lösung von:

3 gr Anilin
7 gr Diaethylanilin-m-sulfosäure
6 gr Salzsäure

} in 20 Teilen Wasser

zu einer Lösung von 2,3 gr Natriumnitrit und 2 gr NaOH in 30 Teilen Wasser unter fortwährendem Rühren während ca. 2 Stunden zufließen gelassen.

Der dunkelgelbe Niederschlag, wurde abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt. Er zeigte aus Alkohol oder Aether umkristallisiert goldgelbe Blättchen, aus Ligroin oder Aceton Prismen, die mit denen der Dimethylverbindung sehr viel Aehnlichkeit besassen.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz zeigte einen Stickstoffgehalt von 12,55%, was der Formel:

$C_6H_5-N=N-C_6H_3 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ SO_3Na \end{matrix}$ welche 12,61% N verlangt, entspricht.

Wird in vorstehend beschriebenem Verfahren das Anilin durch Sulfanilsäure ersetzt, so resultiert ein gelber Niederschlag, der aus Wasser umkristallisiert, in orangegelben Blättchen zu erhalten war.

Dem so gewonnenen Azofarbstoff, dessen gelbe Lösung nach Zusatz von konz. Salzsäure sofort sich violett färbte, dürfte die Formel:

$NaO_3S.C_6H_4-N=N-C_6H_3 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ SO_3Na \end{matrix}$

zukommen.

Die auf anologe Weise dargestellte Verbindung aus Dimethylanilin-m-Sulfosäure, zeigte ähnliche Eigenschaften. Aus Alkohol umkristallisiert, gab sie Prismen, deren gelbe Lösung nach Zusatz von 20%iger Salzsäure ins Violette überging.

Farbstoffe aus p-Toluidin.

Eine Lösung von 3,3 gr Na-Nitrit und 2,5 gr Natronlauge } in 30 T. H_2O

wurde unter gutem Rühren zu einer Lösung von

5 gr p-Toluidin,
10,5 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure,
10 gr Salzsäure } in 22 T. Wasser

tropfenweise zugefügt.

Das Reaktionsgemisch wurde etwa zwei Stunden stehen gelassen und schließlich der Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

Er löste sich mit gelber Farbe in Alkohol, Aether, Ligroin auf, einen kleinen Rückstand von bräunlicher Farbe zurücklassend; im Wasser dagegen war er nur zu einem kleinen Teile löslich; die Hauptmenge blieb als gelblicher Niederschlag zurück. Die letztgenannte Erscheinung ließ vermuten, daß kein einheitlicher Körper vorliege, was auch durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit Ligroin bestätigt wurde.

Der bräunlich-gelb gefärbte Niederschlag wurde zu diesem Zwecke am Rückflusskühler während einer Stunde mit siedendem Ligroin behandelt, die Lösung vom ungelösten Rückstande abfiltriert und einige Zeit sich selbst überlassen.

Als die Hälfte des Ligroins an der Luft verflüchtigt war, wurde abfiltriert und die ausgeschiedenen bei 116° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Ligroin mit gelber Farbe sich lösenden Kristalle im Exsiccator aufbewahrt, schließlich zwecks Analyse im Alkoholdampf während einer Stunde getrocknet.

Der in Ligroin unlösliche Teil, der sich in Wasser vollständig mit orange-gelber Farbe auf-

löste, wurde, da er in kristallisierter Form nicht gewonnen werden konnte, in diesem amorphen Zustande zur Analyse vorbereitet.

Die qualitativen Analysen des in Wasser unlöslichen Körpers einerseits, und der amorphen in Wasser vollständig löslichen Substanz anderseits ergaben beim ersten die Abwesenheit, beim zweiten die Anwesenheit von Schwefel.

Es war also die Vermutung, daß bei obiger Reaktion zwei verschiedene Körper entstanden, durch die Prüfung auf Schwefel bestätigt.

Bei dem in Wasser unlöslichen, kristallisierenden Teile war dies auf das Verschwinden der Sulfogruppe zurückzuführen, und hatte ein Ersatz derselben, wie bei der unten angeführten quantitativen Analyse ersichtlich ist, durch eine Hydroxylgruppe stattgefunden.

Die Kristalle, die bei Anwendung von Dimethylanilin-m-sulfosäure, sowie bei der analogen Diaethyl-verbindung entstanden sind, zeigen unter dem Mikroskop lange, in Sterne zusammengewachsene, prismatische Nadeln, die mit konz. Schwefelsäure versetzt, eine tief orange-gelbe Färbung geben und sich in Natronlauge (1:10) leicht mit gelber Farbe lösen.

Die Analyse der in Alkoholdampf getrockneten Verbindung ergab Folgendes:

0,1236 gr Subst. gaben 0,3275 gr CO_2 = 0,0893 gr C
und 0,0721 gr H_2O = 0,0080 gr H
0,1024 gr Subst. gaben 17,8 ccm N [751 mm Ba und 22°]

Für die Formel: $CH_3\ C_6\ H_4\ .\ N \quad N \begin{matrix} N\ (CH_3)_2 & (_1) \\ OH & (_3) \end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
C 71,7%	72,0%
H 6,75 „	6,47 „
N 16,47 „	16,41 „

Ganz analog verhält sich die entsprechende Diaethylanilin-m-sulfosäure. Beim Extrahieren des etwas dunkel gefärbten Niederschlages mit Ligroin wurden ebenfalls zwei verschiedene Körper erhalten.

Aus der Ligroinlösung kristallisierten nach einiger Zeit orange-gelbe, mit violettem Oberflächenschimmer versehene Nädelchen, die ganz analoge Reaktionen zeigten wie die betreffende Dimethyl-Verbindung.

Der in Ligroin unlösliche Rückstand verhielt sich der entsprechenden Dimethylverbindung ebenfalls analog. Beide waren bis 270° erhitzt noch nicht geschmolzen. In heißem Wasser sind sie vollständig löslich, konnten aber in kristallisiertem Zustande nicht gewonnen werden.

Wolle wird von der aus Dimethylanilin-m-sulfosäure dargestellten Verbindung gelb, von der entsprechenden Diaethylverbindung orange-gelb gefärbt.

Beide Verbindungen gaben in heißem Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt, eine bläulich-violette Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit die freie Farbsäure, in violetten Flocken auszuscheiden begann. Abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, konnte sie in violetten Prismen gewonnen werden. Aus der Lösung schied

Natronlauge sofort einen gelben Niederschlag von dem Natronsalze der erhaltenen Säure ab.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Methylverbindung ergab:

0,2241 gr Subst. gaben 0,4367 gr CO_2 = 0,1191 gr C
und 0,927 gr H_2O = 0,0103 gr H

Dagegen 0,1305 gr ders. Subst. gaben bei 20° C und 752 mm Ba. 14,2 ccm N.

Für $CH_3 . C_6H_4 . N = N . C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 & (1) \\ SO_3\,Na & (3) \end{cases}$

Berechnet:	Gefunden:
C 52,28%	53,15%
H 4,97 „	4,63 „
N 12,31 „	12,25 „

Meta-Xylidin und β-Naphtylamin verhielten sich der Dimethyl- und Diaethylanilin-m-sulfosäure gegenüber ziemlich gleich.

Eine Lösung von 3 gr Aetznatron und 3 gr Natriumnitrit in 30 gr Wasser wurde unter Kühlung und fortwährendem Rühren tropfenweise zu einer Lösung von:

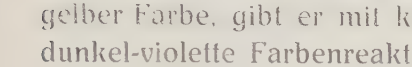
7 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure
5 gr Meta-Xylidin
3 gr Salzsäure
} in 30 gr H_2O

im Laufe einer Stunde eingetragen.

Der entstandene gelbbraune Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Zum Kristallisieren konnte

er aber trotz der größten Mühe und verschiedener Lösungsmittel nicht gebracht werden. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Aceton mit bräunlich gelber Farbe, gibt er mit konz. Schwefelsäure eine dunkel-violette Farbenreaktion.

Dieser Verbindung dürfte die Formel:



zukommen.

Bei Einwirkung von Diaethylanilin-m-sufosäure auf die Diazoverbindung aus m-Xylidin erhielt ich ein ähnliches, schwarzbraunes Pulver, das ebenfalls in Alkohol sehr leicht löslich, mit konz. Schwefelsäure dieselbe dunkelviolette Reaktion gab, und das ebenfalls in kristallisiertem Zustande nicht zu erhalten war.

Eine mittelst 3 gr β-Naphtylamin, 1,5 gr Natriumnitrit und 3 gr HCl hergestellte Diazoverbindung des β-Naphtylamins wurde zu einer Lösung von 5 gr Diaethylanilin-m-sulfosäure in ca. 120 ccm verdünnter Natronlauge tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde immer dunkler, und schließlich resultierte ein rotbrauner Niederschlag, der unlöslich in Wasser, leicht dagegen in Benzol, Toluol, Nitrobenzol und sehr leicht in mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem Alkohol mit geblich brauner Farbe löslich war. Konz. Schwefelsäure erzeugte eine dunkelviolette Färbung.

Die Stickstoffbestimmung dieser Verbindung ergab: 0,1485 gr Subst. gaben 14,8 ccm N bei 726 mm Ba. und 20° C.

Für $C_{10}H_7 . N = N - C_6H_3 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ SO_3Na \end{cases}$

Berechnet:	Gefunden:
N 11,05%	10,81%

Durch Einwirkung der Diazoverbindung der Amidonaphtolmonos-ulfosäure G (2:8:6) auf eine alkalische Lösung der Dimethylanilin-m-sulfosäure entstand ein blauer Farbstoff.

Die aus 5,3 gr der erwähnten Amidonaphtolsulfosäure, 31 ccm verdünnter Salzsäure und 1,5 gr Natriumnitrit erhaltenen Diazoverbindung wurde unter sorgfältiger Kühlung und gutem Rühren tropfenweise in eine mit 80 ccm verd. Sodalösung alkalisch gemachte Lösung der Dimethylanilin-m-sulfosäure eingetragen.

Der dunkle Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet; er konnte, aus Wasser umkristallisiert, in mit grünem Oberflächenschimmer versehenen Kriställchen erhalten werden.

Diese waren in Wasser mit schöner blauer Farbe, die nach Zusatz von verd. Natronlauge unverändert blieb, leicht löslich.

Sie sind in Alkohol unlöslich; konz. Schwefelsäure erzeugt eine blauviolette Färbung, die mit der Verdünnung ins Lilablau überging.

Es dürfte diesem Farbstoffe die Formel:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} ONa \\ N = N - C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ SO_3Na \end{cases} \\ SO_3Na \end{cases}$$

gebühren.

Benzidinfarbstoffe.

Im Jahre 1892 wurde von Joseph Rohner in Basel[1]) die Dimethylanilin-m-sulfosäure zur Herstellung eines Benzidinfarbstoffes verwendet, indem er durch Einwirkung eines Moleküls der Dimethylanilin-m-sulfosäure auf Tetrazodiphenyl ein Zwischenprodukt erhielt, welches mit einem Molekül Naphtionsäure einen roten Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoff lieferte.

Meine Versuche ergaben Folgendes:

Farbstoff aus Benzidin und Dimethylanilin-m-sulfosäure.

Zunächst wurden zwei Moleküle der Dimethylanilin-m-sulfosäure auf ein Molekül Tetrazodiphenylchlorid einwirken gelassen, um das Verhalten dieser Säure gegenüber dem diazotierten Benzidin zu beobachten.

Um das Benzidin in das Chlorid der Tetrazoverbindung überzuführen, wurden 5 gr Benzidin in 250 ccm Wasser, das mit 21,6 ccm Salzsäure versetzt war, unter Erwärmen gelöst.

Nach dem Abkühlen wurde unter guter Kühlung und Rühren eine 4 gr Natriumnitrit enthaltende wäßrige Lösung hinzugefügt.

Die so erhaltene gelblich-braun gefärbte Tetrazodiphenylchloridlösung, mit Wasser, auf 350 ccm verdünnt, wurde nun unter gutem Rühren in eine mit Soda alkalisch gemachte und abgekühlte Lösung von 12 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure eingetragen. Nach langsamem Anwärmen des Reaktionsge-

[1]) Friedländer III, S. 704.

misches, das durch starkes Aufschäumen auffiel, resultierte ein rotgelber Niederschlag, der abfiltriert auf einem Tonteller getrocknet, ein rotgelbes Pulver darstellte, das in Wasser mit orangegelber Farbe löslich war und mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung zeigte.

Nach Zusatz von konz. Salzsäure zu der heißen wäßrigen, orange-gelben Lösung schied sich die Farbsäure in violetten Flocken aus, welche in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich waren.

Farbstoff aus Benzidin, Diaethylanilin-m-sulfosäure und β-Napthol.

Um das Benzidin in das Chlorid der Tetrazoverbindung überzuführen, wurden 3 gr Benzidin und 47 ccm verdünnter Salzsäure mit Wasser auf das Volum von 250 ccm verdünnt und der Einwirkung einer abgekühlten Lösung von 2,4 gr Natriumnitrit unterworfen.

Die auf 500 ccm verdünnte, dunkelgefärbte Tetrazoverbindung wurde, ähnlich wie oben, in 200 ccm einer Lösung von 5 gr Diaethylanilin-m-sulfosäure und 9 gr essigsaurem Natron eingetragen.

Das dunkelgelb gefärbte, unlösliche Zwischenprodukt ließ ich hierauf in eine Lösung von 2,5 gr β-Naphtol und 8 gr Soda in 240 ccm Wasser einfließen; nach gutem Umrühren wurde das ganze Reaktionsgemisch während einiger Stunden sich selbst überlassen, dann zum Kochen erhitzt, mit etwas Kochsalz ausgesalzen und nach dem Abkühlen der Farbstoff abfiltriert.

Letzterer stellt ein rotbraunes Pulver dar, das in Wasser schwer löslich ist, dagegen sehr leicht in Alkohol mit reinroter Farbe.

Diese geht beim Verdünnen in Purpurrot, zuletzt in Rotviolett über.

Konz. Schwefelsäure gibt eine dunkelviolette Farbenreaktion.

Ungebeizte Baumwolle wird in alkalischem Bade rotviolett gefärbt.

Es dürfte dieser Verbindung die Fomel:

$$C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ SO_3Na \end{matrix}$$

$$C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6ONa$$

zukommen.

Farbstoff aus Benzidin, Dimethylanilin-m-Sulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R.

Anschließend an obige Beispiele habe ich das Verhalten der β-Naphtoldisulfosäure R, wie auch einiger Amidonaphtolsulfosäuren neben der Dimethylanilin-m-sulfosäure gegenüber dem Tetrazodiphenylchlorid studiert.

Das auf analoge Weise wie in den vorigen Beispielen mittelst 3 gr Benzidin, 10 gr konz. Salzsäure, 2,5 gr Natriumnitrit, 5 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure und 10 gr Natriumacetat dargestellte Zwischenprodukt, wurde während einer Stunde in eine mit Soda stark alkalisch gemachten Lösung von 7 gr der β-Naphtoldisulfosäure R langsam eingetragen.

Nach dem Eindampfen der stark verdünnten Reaktionsflüssigkeit und Aussalzen resultierte nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein rotbraunes Pulver,

das sich in Wasser mit bläulichroter Farbe löste und mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung aufwies.

Die erwähnte bläulich-rote Lösung des Farbstoffes verschwand sofort nach dem ersten Tropfen der in der Wärme zugesetzten konz. Salzsäure. Die erwähnte Farbe schlug dabei in Violett um.

Farbstoff aus Benzidin, Amidonaphtoldisulfosäure H und Dimethylanilin-m-sulfosäure.

Auch bei diesem Beispiele wurden 3 gr Benzidin verwendet.

Im vorliegenden Falle habe ich die Amidonaphtoldisulfosäure als ersten Komponenten verwendet.

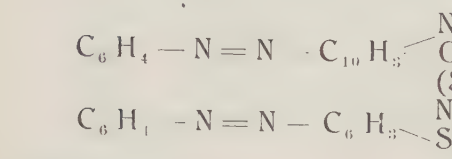
Es gelang mir durch Einwirkung eines Moleküls des Tetrazodiphenylchlorids auf ein Molekül der H-Säure (6 gr) bei Gegenwart von 12 gr essigsaurem Natron ein unlösliches bläunlichschwarzes Zwischenprodukt zu isolieren.

Dieses wurde unter Rühren im Laufe einer Stunde zu einer Lösung von 8,5 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure und 10 gr Soda in 250 ccm Wasser portionenweise eingetragen. Hierauf wurde die dunkelblau gefärbte Reaktionsflüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und dann eine Stunde stehen gelassen.

Es resultierte nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf dem Tonteller ein dunkles Pulver, das sich sehr leicht und vollständig mit intensiv blauer Farbe in Wasser löste.

Konz. Schwefelsäure zeigte dunkelviolette Färbung.

Es dürfte diesem Farbstoffe die Formel:



zukommen.

Er färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade blauviolett.

Farbstoff aus Benzidin, Dimethylanilin-m-sulfosäure und Amidonaphtolmonosulfosäure G.

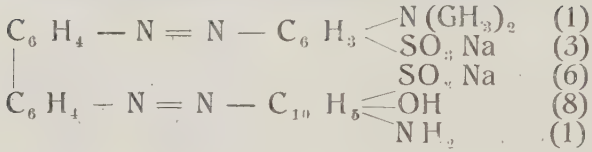
Das aus 3 gr Benzidin, 10 gr konz. Salzsäure und 2,3 gr Natriumnitrit dargestellte, in 250 ccm Wasser gelöste Tetrazodiphenylchlorid, dessen Lösung auf 500 ccm verdünnt wurde, ließ ich durch einen Tropftrichter in eine auf 250 ccm gebrachte Lösung von 6 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure und 10 gr essigsaurem Natron unter Kühlung und gutem Rühren einfliessen.

Nach etwa einstündiger Einwirkungsdauer war die Bildung des Zwischenproduktes beendet. Dieses wurde im Laufe einer Stunde in eine alkalische Lösung der Amidonaphtolmonosulfosäure G langsam eingetragen. Nach gutem Umrühren wurde die rotgefärbte Reaktionsmasse auf dem Wasserbade erhitzt, dann einige Zeit stehen gelassen und filtriert.

Das Resultat war ein dunkel-rotes Pulver, das sich mit Leichtigkeit purpurrot in Wasser löste.

Konz. Schwefelsäure gab violette Farbenreaktion.

Diesem Farbstoffe dürfte die Formel:



gebühren.

In dem mit Soda und Kochsalz versetzten Färbebade konnte die ungebeizte Baumwolle rotviolett gefärbt werden.

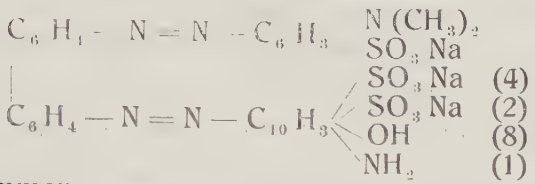
Farbstoff aus Benzidin, Dimethylanilin-m-sulfosäure und 1 : 8 : 2 : 4 Amidonaphtoldisulfosäure SS.

Zur Herstellung dieses Farbstoffes wurden 3 gr Benzidin in 250 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm konz Salzsäure bei geringem Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 2,3 gr Natriumnitrit diazotiert.

Die erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung, die auf 500 ccm gebracht wurde, ließ ich alsdann zu einer 7 gr Dimethylanilin-m-sulfosäure und 9 gr essigsaures Natron enthaltenden Lösung im Laufe einer Stunde zufliessen.

Das resultierende Zwischenprodukt wurde in eine mit 9 gr Soda alkalisch gemachte Lösung von 6 gr Amidonaphtoldisulfosäure SS eingetragen. Nach gutem Umrühren wurde die violett gefärbte Reaktionsflüssigkeit längere Zeit stehen gelassen, hierauf ein wenig unter Zusatz von Kochsalz eingedampft, endlich der Niederschlag abfiltriert, auf einem Tonteller sorgfältig abgepresst und bei 105° getrocknet.

Dem Farbstoff dürfte die Formel:



zukommen.

Erlöste sich leicht mit violetter Farbe in Wasser auf.

Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade lila gefärbt.

Konz. Schwefelsäure erzeugt eine dunkelviolette Färbung.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Ein Verfahren zur Darstellung alkylsubtituierter Farbstoffmonosulfosäuren der Triphenylmethanreihe, durch Kondensation alkylsubstituierter Diamidobenzhydrole mit alkylierten Metasulfanilsäurederivaten und Oxydation der gebildeten Leukosäuren wurde im Jahre 1892 von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. zum Patent angemeldet.[1])

In demselben Jahre hat die Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel (vergl. Patent Nr. 65 017)[2]) ein Verfahren zur Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans angemeldet. Sie gelangt aber zu denselben nicht von dem schon sulfurierten Dimethyl- oder Diaethylanilin, sondern direkt aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan, das sie in eine Disulfosäure überführte.

Letztere diente zur Darstellung neuer blauer Säurefarbstoffe nach einem Verfahren, das von

[1]) D. P. 68 291, vergl. Friedländer III. S. 130.

[2]) Friedländer III. S. 116.

der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel unter Nr 59 811[1]) patentiert wurde.

Dieses Verfahren nahm ich zur Hilfe, um mittelst der Dimethylanilin-m-sulfosäure zu einem Säureviolett mit zwei Sulfogruppen zu gelangen.

Es bestand im wesentlichen in der Oxydation der Disulfosäure eines Methankörpers zu einer Hydroldisulfosäure, Kondensation der letzteren mit tertiären Aminen und Oxydation der entstandenen Leukosulfosäuren zu den betreffenden Farbstoffsulfosäuren.

Um aus der hier in Betracht kommenden Dimethylanilin-m-sulfosäure zu der oben genannten Disulfosäure eines violetten Farbstoffes zu gelangen, wurde diese mit Formaldehyd zu der entsprechenden symmetrischen Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure kondensiert.

Die Darstellung dieser letzteren zerfällt in fünf Operationen, die ohne daß eine Isolierung der Zwischenprodukte nötig wäre, fortlaufend in der gleichen wäßrigen Lösung vor sich gehen.

1. Sulfurierung des Dimethylanilins zu Dimethylanilin-m-sulfosäure.

2. Kondensation der Dimethylanilin-m-sulfosäure mit Formaldehyd.

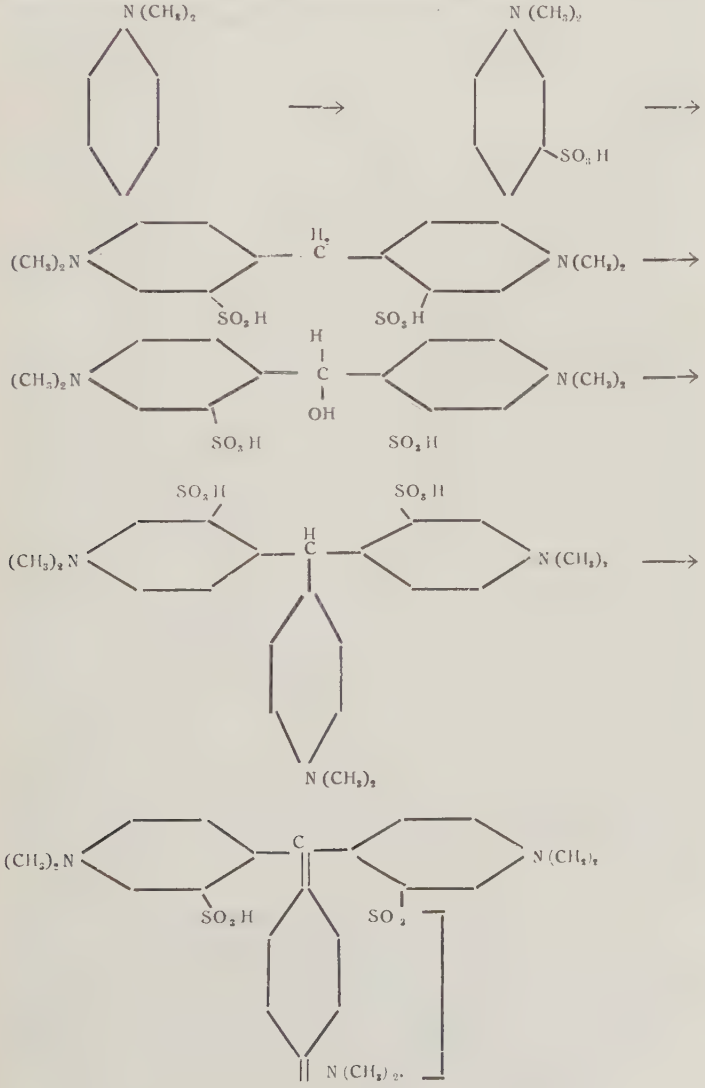
3. Oxydation der nach (2) erhaltenen Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure zur Tetramethyldiamidobenzhydroldisulfosäure.

4. Kondensation der Tetramethyldiamidobenzhydroldisulfosäure mit Dimethylanilin zur Hexamethyl-p-Leukoanilindisulfosäure.

[1]) Friedländer III. S. 113.

5. Oxydation der nach (4) erhaltenen Leukosulfosäure zur Farbstoffdisulfosäure.

Die dabei stattfindenden Reaktionen wären folgendermaßen zu veranschaulichen.



1. 20 gr Dimethylanilin wurden tropfenweise unter Rühren in 120 gr rauchende Schwefelsäure von 25% SO_3 eingetragen und das Gemisch solange auf eine Temperatur von 55—60°[1]) erwärmt, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser vollständig auflöste. Das dunkle, dickflüßige Reaktionsgemisch wurde langsam in 500 cm Wasser eingegossen, die Lösung mit 100 gr calcinierter Soda neutralisiert und mit 25 gr konz. Salzsäure wieder angesäuert.

2. Hierauf wurden 8 gr 40%er Formaldehydlösung zugesetzt und die Lauge während einer halben Stunde gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich die gebildete Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure in Form eines zähen Klumpens abgesetzt. Durch Zufügung von 20 gr calc. Soda wurde sie wieder in Lösung gebracht und durch Zugabe von Wasser das Gesamtvolumen der Flüssigkeit auf einen Liter erhöht.

3. 400 ccm der obigen Lösung wurden in einem Stutzen mit weiteren 800 ccm Wasser verdünnt und unter fortwährendem Rühren mit 12 gr einer Bleisuperoxydpaste gut verrührt. Hiezu ließ ich dann langsam eine Mischung von 15 gr konz. Salzsäure mit 200 ccm Wasser zufließen. Nach Verlauf einer Stunde war die Oxydation zum Hydrol beendet.

4. Nun wurden sofort 3 gr Dimethylanilin zugesetzt. Die Kondensation dieser Base mit der Hydroldisulfosäure verlief ziemlich rasch, mußte aber durch schwaches Anwärmen unterstützt werden.

[1]) Vergl. Friedländer II, S. 11.

Das Ende der Reaktion machte sich durch den Umschlag der grünen Farbe der Lösung in Violett erkenntlich.

5. War dieser Punkt eingetreten, so wurde zur Ueberführung der gebildeten Hexamethyltriamido-p-leukoanilindisulfosäure in die Farbstoffdisulfosäure Bleisuperoxyd zugesetzt und die Lösung auf ca. 85—90° erwärmt.

Am nächsten Tag war die anfänglich violette Färbung verschwunden und durch die frühere vor der letzten Oxydation der Leukodisulfosäure erhaltene grüne Färbung ersetzt.

Eine herausgenommene Probe, die mit ein wenig festem Bleisuperoxyd versetzt, und auf ca. 90—95° erwärmt wurde, führte nach kurzer Zeit zu dem oben geschilderten Ergebnis.

Eine größere Menge der grünen Lösung wurde während ca. einer halben Stunde auf einem siedenden Wasserbade von Zeit zu Zeit mit einer ganz kleinen Portion von festem Bleisuperoxyd versetzt. Schon beim ersten Zusatz färbte sich die Lösung wieder violett.

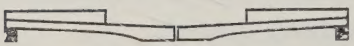
Nach dem Abkühlen fand ich diesmal am Boden des Becherglases einen dunklen Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet, sich in heißem Wasser mit schön violetter Farbe löste, während Bleiverbindungen zurückblieben.

Dasselbe geschah beim Lösen des obigen Niederschlages in Alkohol.

Die violette alkoholische Lösung ließ nach dem Verdampfen den gewünschten Säurefarbstoff zurück. Dieser war in Wasser, Alkohol und

Essigsäure leicht mit schön bläulich-violetter Farbe löslich.

Der so gewonnene Farbstoff färbt Wolle in schwachsaurem Bade violett an.



Buchdruckerei Weyrather
Inh. B. Anderl, München.